



PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION FOR ACTUATOR**Publication number:** JP2082587 (A)**Publication date:** 1990-03-23**Inventor(s):** OSADA TAKAHIRO; NISHIMURA TETSUHIKO**Applicant(s):** MITSUBISHI CHEM IND**Classification:****- international:** *C04B35/49; H01L41/187; H02N2/00; C04B35/49; H01L41/18; H02N2/00*; (IPC1-7): C04B35/49; H01L41/187**- European:****Application number:** JP19880233889 19880919**Priority number(s):** JP19880233889 19880919**Also published as:** JP8000728 (B) JP2088057 (C)**Abstract of JP 2082587 (A)**

PURPOSE:To obtain piezoelectric actuator material suitable for radio frequency driving of several kHz-100kHz by adding MnO₂ with a content not higher than a specific wt.% to perovskite compound having a predetermined composition. **CONSTITUTION:**A main composition is obtained by adding MnO₂ with a content not higher than 1.0wt.% to perovskite compound expressed by a general formula of Pb_{1-x}La_x{Zr_yTi_{1-y}}_{1-x/4}O₃ (wherein 0.03x=0.07 and 0.50y=0.65). The composition obtained by adding MnO₂ to the perovskite compound expressed by the general formula has a high piezoelectric distortion constant, a low dielectric constant, a low dielectric loss factor and a high mechanical quality coefficient.; For instance, if the La content (x) is 4mol% and 0.5wt.% of MnO₂ is added, the lateral mode piezoelectric distortion constant d₃₁ of the composition exceeds 100X10⁻¹²C/N and, further, its mechanical quality coefficient Q_m is as large as 2100. Therefore, this composition can be satisfactorily employed as high frequency driving material for the application utilizing resonance such as an ultrasonic motor.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-82587

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月23日

H 01 L 41/187  
C 04 B 35/49

D

7412-4G  
7342-5F

H 01 L 41/18

1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 アクチュエータ用圧電セラミック組成物

⑯ 特 願 昭63-233889

⑰ 出 願 昭63(1988)9月19日

⑱ 発 明 者 長 田 卓 博 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑲ 発 明 者 西 村 哲 彦 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アクチュエータ用圧電セラミック組成物

## 2. 特許請求の範囲

一般式  $Pb_{1-x}La_x\{Zr_yTi_{1-y}\}_{1-x/4}O_3$  (但し、  
 $0.03 \leq x \leq 0.07$ ,  $0.50 \leq y \leq 0.65$ ) で示  
 されるペロブスカイト化合物に  $MnO_2$  を 1.0 重量%  
 以下添加したことを特徴とするアクチュエータ用  
 圧電セラミック組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアクチュエータ用圧電セラミック組成  
 物に関するものである。ここでアクチュエータと  
 は、圧電逆効果、すなわち電氣的エネルギーから  
 機械的エネルギーへの変換作用を用いたものであ  
 り、電圧の印加によってミクロンあるいはミクロ  
 ンアンダーの微小変位を発生させるものであって、  
 プザーやポンプ、バルブ等の音響、あるいは流量  
 の精密コントロール、半導体製造装置ステッパー  
 などの精密位置決め、さらには数k~数十kHzの

高周波振動変位を利用した、例えばドットタイプ  
 プリンターヘッドアクチュエータ、次世代の小型  
 モータとして注目を浴びている超音波モータなど  
 の応用開発が近年急速に進められている。

本発明は、上述した様な圧電アクチュエータの  
 幅広い応用の中で、特に数k~百kHzの高周波駆  
 動に適した圧電アクチュエータ用材料を提供する  
 ものである。

(従来技術及びその課題)

従来よりアクチュエータ用圧電材料としては、  
 ジルコン酸チタン酸鉛セラミック組成物(PZT)  
 が優れた圧電特性を有していることが知られてお  
 り、使用される用途に応じて種々の改良がなされ  
 ている。例えばジルコン酸チタン酸鉛の一部を  
 $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ などで置換する方法、 $Pb(Ni_{1/3}$   
 $Nb_{2/3})O_3$ ,  $Pb(Co_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ などの複合ペロブス  
 カイト化合物と、固溶体を形成する方法、 $WO_3$ ,  
 $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ などの酸化物を添加する方法など  
 により、アクチュエータ用圧電材料の特性の改善が  
 なされている。

近年、開発が行われた超音波モータなどの様に、圧電アクチュエータ素子を数 $k \sim 100$  kHz程度の共振周波数で駆動する場合には、共振状態での振幅を大きくし、発熱を抑制する為に高い機械的品質係数( $Q_m \geq 1000$ )を持つことが要求される。従来のアクチュエータ用高 $d$ 定数材料(いわゆる $Soft$ 系材料)を用いた場合、 $Q_m$ が低く(数十~百)、共振点において損失が大きい為、入力エネルギーが有効に機械的エネルギーに変換されず、変位が小さくなってしまったり、発熱が激しくなる。 $Soft$ 系高 $d$ 定数材料は、一般にキュリー温度( $T_c$ )が $100^\circ C \sim 150^\circ C$ と低いので、発熱がキュリー点近傍までに達し、ついには脱分極し、変位を生じなくなる。

又、圧電アクチュエータ素子を非共振状態で数 $k \sim$ 数十kHzの高い周波数で駆動する場合にも、上述の $Soft$ 系材料は、誘電率( $\epsilon_{33}T/\epsilon_0$ )、誘電損失( $\tan \delta$ )がともに大きい( $\epsilon_{33}T/\epsilon_0 \sim 5000$ ,  $\tan \delta \sim 2 \sim 4\%$ )ので発熱が激しく、上述の理由により脱分極、所望の変位が得られな

い欠点がある。

一方、キュリー温度が高い( $T_c > 300^\circ C$ )いわゆる $hard$ 系材料を用いた場合、誘電率( $\epsilon_{33}T/\epsilon_0$ )、誘電損失( $\tan \delta$ )は小さくなるが( $\epsilon_{33}T/\epsilon_0 \sim 500 \sim 1000$ ,  $\tan \delta 0.1 \sim 1\%$ )、圧電歪定数が大きく低下し、例えば横方向の圧電歪定数 $d_{31}$ が $50 \times 10^{-12} C/N$ 程度に低下してしまい、所望の変位を得るには、高い駆動電圧を必要とし、高価な高電圧、高周波駆動用アンプが必要となると云った欠点がある。

以上の様に、圧電アクチュエータを数 $k \sim$ 百数kHzの高い周波数で駆動する場合、圧電歪定数が大きく、例えば横モードの圧電歪定数 $d_{31}$ が $100 \times 10^{-12} C/N$ 以上、低誘電率( $\epsilon_{33}T/\epsilon_0$ )、低誘電損失( $\tan \delta$ )が小さい、例えば( $\epsilon_{33}T/\epsilon_0 \sim 1000 \sim 2000$ ,  $\tan \delta \sim 0.1 \sim 1\%$ 程度であり、高い機械的品質係数( $Q_m$ )、例えば $Q_m$ が $1000$ 以上、の特性を有した材料の開発が望まれている。

(課題を解決する為の手段)

本発明者らは上記目的を達成する為に詳細に組成を検討した結果、一般式 $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ で示されるペロブスカイト化合物に $MnO_2$ を添加した組成物が、上述の如く、高い圧電歪定数、低誘電率、低誘電損失、高い機械的品質係数を併せ持った組成物であることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の要旨は、実質的に、一般式 $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ で示されるペロブスカイト化合物(但し、 $0.03 \leq x \leq 0.07$ ,  $0.50 \leq y \leq 0.65$ )に $MnO_2$ を $1.0$ 重量%以下添加した組成を主体とするアクチュエータ用圧電セラミック組成物に存する。

本発明の中で、 $La$ 量 $x$ が $4 mol\%$ 、 $MnO_2$ 添加量が $0.5$ 重量%の組成物(実施例2)のものでは、横モードの圧電歪定数 $d_{31}$ が $100 \times 10^{-12} C/N$ を超え、且つ機械的品質係数 $Q_m$ が $2100$ と非常に大きく、超音波モータなどの共振を利用した高周波駆動用材料として非常に好適である。

又、実施例4および5のものは、横モードの圧電歪定数 $d_{31}$ が $130 \times 10^{-12} C/N$ 、機械的品質係数 $Q_m \sim 1250$ 、誘電率 $\epsilon_{33}T/\epsilon_0 \sim 1350$ 、誘電損失 $\tan \delta \sim 0.4 \sim 0.5\%$ であり、 $Mn$ 未添加の比較例1および2と比べて $Q_m$ が約20倍、誘電損失が $1/4 \sim 1/6$ と向上が達成されており、高周波駆動アクチュエータ材料として好適である。

尚、ここで $La$ 量 $x$ が $7 mol\%$ を超えるものは、キュリー温度が $150^\circ C$ 以下になってしまい、素子の使用温度の上限が $70^\circ C$ 以下となり、実用材料として適さない。また、逆に $La$ 量 $x$ が $3 mol\%$ に満たない場合には、横モードの圧電歪定数 $d_{31}$ が約 $50 \times 10^{-12} C/N$ と非常に小さくなり、アクチュエータ用材料としては適さない。

$Zr$ 量 $y$ が $50 mol\%$ 未満のもの、および $65 mol\%$ を超えるものは、ペロブスカイト結晶の相境界、モロ、フォトリックバウンダリーより大きく $Zr/Ti$ 組成比がずれる為、 $d_{31}$ が低下してしまう。

又、 $MnO_2$ の添加量が1を超える場合には、焼結

時に異常粒成長が発生し、焼結密度が低下し、分極時絶縁破壊が生じる為、除外した。

尚、本発明の組成物において各成分の量的関係、特にLaとPb、Zr、Tiの量的関係は、前記一般式通りであることが勿論望ましいが、結果として得られた化合物がペロブスカイト構造を主体とし、全体として該ペロブスカイト構造の性質が全組成物を実質的に支配する限り、多少、組成が前記一般式からはずれる場合も、本発明の範囲に包含される。

本発明のセラミック組成物は、例えば、酸化物原料を所定の配合組成になるように秤量し、ボールミルなどで湿式混合した後、粉碎、1100℃～1300℃で焼結することによって得られる。  
〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、実施例により限定されるものではない。

実施例1～10および比較例1～2

純度99.9%以上の高純度酸化物原料、PbO、

$\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$  を第1表に示した所定の量比に秤量後、ボールミルを用いて24時間湿式混合を行った。乾燥、成型処理後、900℃で2時間仮焼し、その後乳鉢粉碎の後、ボールミルで再度24時間湿式粉碎した。得られた粉体をラバープレス法により静水圧成型した後、鉛雰囲気中で1250℃で4時間焼成した。その後得られた焼結体をスライシングマシン用いて、円板状及び棒状に加工した後、Agペーストをスクリーン印刷し、550℃で電極焼付けを行った。分極処理は、温度80～110℃のシリコンオイル中で、電界強度2.0～4.0kV/mm、時間5～20分で行い、ベクトルインピーダンスアナライザーを用いて、共振-反共振法により、 $\epsilon_{33}T/\epsilon_0$ 、 $\tan\delta$ 、 $K_p$ 、 $Q_m$ 、 $K_{31}$ 、 $d_{31}$ の圧電諸物性を測定した。尚、ここで $\epsilon_{33}T/\epsilon_0$ 、 $\tan\delta$ は1kHzでの値を用いた。また、キュリー温度は、比誘電率の温度特性を測定し、比誘電率の極大より求めた。測定結果を第1表に示す。尚、第1表の中で、 $\epsilon_{33}T/\epsilon_0$ は1kHzでの誘電率、 $\tan\delta$ は1kHzでの

誘電損失、 $K_p$ は円板モードの電気機械結合係数、 $Q_m$ は機械的品质係数、 $K_{31}$ は横モードの電気機械結合係数、 $d_{31}$ は横モードの圧電歪定数(単位 $\times 10^{-12}$  C/N)、 $T_c$ はキュリー温度を示している。

第 1 表

| 組 成 (mol%) | La | Zr | Ti | PbO添加量 (重量%) | 焼結密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | $\epsilon_{33}T/\epsilon_0$ | $\tan\delta$ | $K_p$ | $Q_m$ | $K_{31}$ | $d_{31}$ | $T_c$ |
|------------|----|----|----|--------------|---------------------------|-----------------------------|--------------|-------|-------|----------|----------|-------|
|            |    |    |    |              |                           |                             |              |       |       |          |          |       |
| 実施例        | 1  | 3  | 55 | 0.5          | 7.79                      | 520                         | 0.2          | 0.538 | 1750  | 0.318    | 70       | 321   |
|            | 2  | 4  | 56 | "            | 7.71                      | 888                         | 0.4          | 0.556 | 2100  | 0.328    | 105      | 283   |
|            | 3  | 5  | 57 | "            | 7.79                      | 1100                        | 0.4          | 0.585 | 1600  | 0.352    | 115      | 265   |
|            | 4  | 6  | 58 | "            | 7.75                      | 1350                        | 0.4          | 0.600 | 1250  | 0.389    | 132      | 226   |
|            | 5  | 7  | 60 | "            | 7.71                      | 1350                        | 0.4          | 0.595 | 1250  | 0.385    | 130      | 181   |
|            | 6  | 4  | 56 | 0.3          | 7.67                      | 907                         | 0.2          | 0.575 | 1150  | 0.296    | 90       | —     |
|            | 7  | 4  | 56 | 0.7          | 7.81                      | 967                         | 0.4          | 0.556 | 1450  | 0.335    | 110      | —     |
|            | 8  | 4  | 56 | 1.2          | 7.15                      | —                           | —            | —     | —     | —        | —        | —     |
|            | 9  | 2  | 54 | 0.5          | 7.79                      | 402                         | 0.3          | 0.521 | 960   | 0.270    | 53       | 348   |
|            | 10 | 8  | 62 | 0.5          | 7.71                      | —                           | —            | —     | —     | —        | —        | 124   |
| 比較例        | 1  | 4  | 56 | 0            | 7.71                      | 1630                        | 2.0          | 0.602 | 68    | 0.370    | 175      | 280   |
|            | 2  | 6  | 58 | 0            | 7.70                      | 4032                        | 2.5          | 0.635 | 51    | 0.416    | 308      | 218   |

〔発明の効果〕

本発明で得られる圧電セラミック組成物は、高い電気機械結合係数、高い圧電歪定数、低誘電率、低誘電損失、高い機械的品質係数を併せ持っており、数 $k \sim 100\text{ kHz}$ の高周波用圧電アクチュエータ用材料として特に優れており、本発明の産業利用上への寄与は極めて大きい。

出 願 人     三 菱 化 成 株 式 会 社

代 理 人     弁 理 士   長 谷 川            一

(ほか1名)